

AB
AG

I, Ikuzo Tanaka, declare as follows:

1. I am a citizen of Japan residing at 24-5, Mejirodai 4-chome, Hachioji-shi, Tokyo, Japan.

2. To the best of my ability, I translated relevant portions of:

Polymer Preprints, Japan Vol. 50, No. 11, pp. 2690-2691 (2001)

from Japanese into English and the attached document is a true and accurate abridged English translation thereof.

3. I further declare that all statements made herein are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

Date: April 19, 2005

Ikuzo Tanaka
Ikuzo Tanaka

ABRIDGED TRANSLATION

Polymer Preprints, Japan Vol. 50, No. 11, pp. 2690-2691 (2001)

Title: Synthesis and Properties of Hybrid Composites of Polyimide and Silica

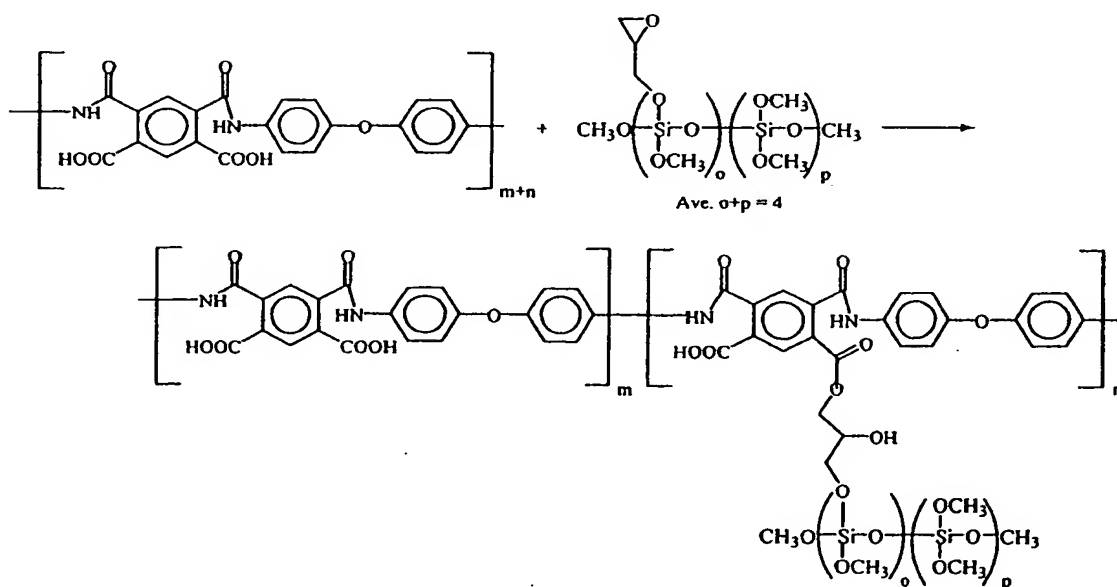
Author: Hideki Goda and Takayuki Fujiwara (Arakawa Chemical Industries, Ltd.)

Object:

To prepare polyimide-silica hybrid composites with extremely uniformly dispersed super fine silica particles in a typical polyimide synthesized from PMDA (pyromellitic acid) and ODA (oxadiphenyl ether) (DADPE: 4,4'-diaminodiphenyl ether) used as a monomer according to our newly established silica-hybridizing process using a sol-gel hybridizing process to evaluate their physical properties.

Experiments and Results:

Synthesis:



Scheme 1

After preparing a NMP solution of PMDA-ODA-type polyamic acid, the polyamic acid was reacted with glycidoxypolymethoxysiloxane to synthesize a silane-modified polyamic acid, into which was introduced a polymethoxysiloxane moiety capable of sol-gel forming (remaining hardened contents: 15%) (see scheme 1 above).

The resultant silane-modified polyamic acid solution was cast on a tinplate sheet, baked at a temperature of 120°C for one hour, 200°C for 10 minutes, 250°C for one hour and 300°C for x minutes (not identified) to accelerate sol-gel hardening and imide-ring closure reaction to obtain a desired polyimide-silica hybrid composite.

Properties and Evaluation:

The hybrid composite having a silica content of 8% thus obtained was observed by a transmission electron microscope (TEM) to recognize that this hybrid composite was a hybrid at the molecular level in which super fine silica particles having a particle size of ca. several nanometers were uniformly dispersed (see Fig. 1 below).



Fig. 1 Surface of polyimide-silica hybrid composites film by TEM

A cellophane tape peeling test with a grid pattern at right angles revealed that polyimide having a silica content of 0% did not show any

adhesion to all of substrates, the hybrid composites each having a silica content of 8% showed some improvement in the adhesion to stainless steel, aluminum and copper, respectively (see Table 1 below).

Table 1

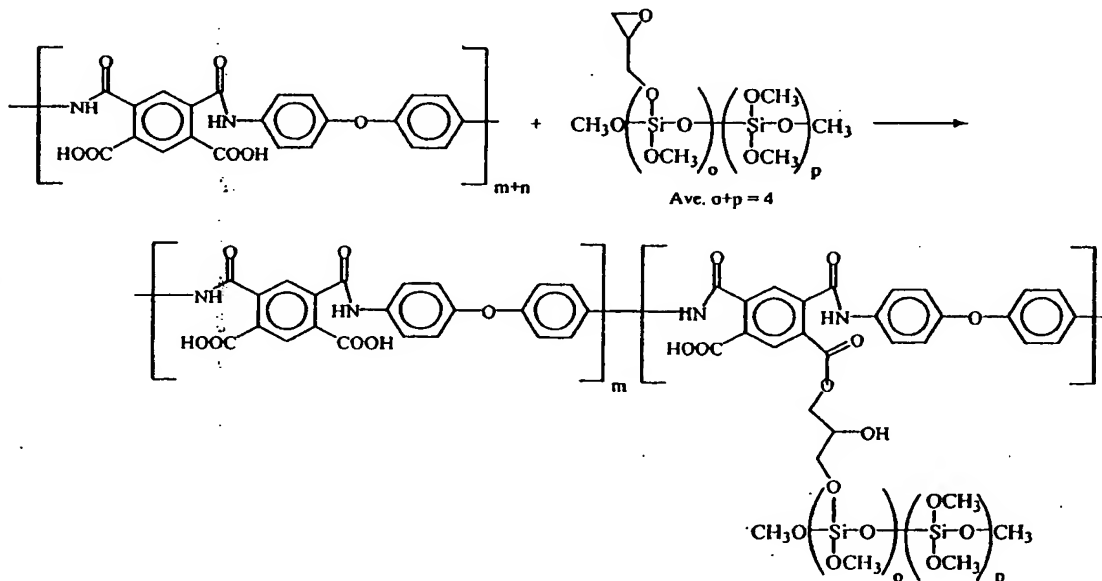
Substrate	Silica Content (%)	
	0	8
SUS	×	○
Aluminum	×	△
Copper	×	△
Tinplate	×	×

Note: ○: 100-90/100,
△: 89-50/100, and
×: 49-0/100

【緒言】ポリイミド樹脂は、一般に芳香族テトラカルボン酸無水物と芳香族ジアミンを原料とし、これらを縮合反応して合成されるポリアミック酸を閉環反応して得られる。このようなポリイミド樹脂は、耐熱性や電気的性質が優れ、しかも柔軟性があるため、耐熱性材料や絶縁性材料として、フィルム、コーティング剤等の各種形態で、電線被覆、プリント基板、層間絶縁膜、液晶配向膜、接着剤などの分野で幅広く用いられている。

最近、ポリマー溶液にアルコキシシランに代表される金属アルコキシドを添加し、ゾルーゲル硬化する事によって出来るポリマー-シリカハイブリッドが開発され、各用途で注目を浴びている。¹⁾こうして出来る有機/無機ハイブリッド材料は、硬度、耐熱性などポリマーでは得られない種々の特性を材料に付与することができる。一般に、ハイブリッド組成物中のシリカの割合を増したり、複合レベルが高くなる(粒子径が小さく)と、これらハイブリッド効果はより顕著になる。ポリイミドにおいても、ポリアミック酸溶液中に、テトラエトキシシランを添加し、シラノール縮合反応とイミド閉環反応を同時に行う事で1 μ m程度の粒子径を持つハイブリッドが作製されたとの報告がある。^{2)~4)}これらのハイブリッド材料は、シリカ表面のシラノールとポリアミック酸やポリイミドのセグメント間に来る水素結合により分散が保たれている。

我々はゾルーゲルハイブリッド技術を応用した新たなシリカハイブリッド手法を確立し、様々なポリマー材料に応用してきた。^{5), 6)}この方法を用いると、上記のゾルーゲルハイブリッド法に比べ、ポリマーフィルム中により微細なシリカをより均一に分散することが出来、且つ共有結合を用いる為にポリイミド種の選択範囲も広い。本報では、PMDA(ピロメリット酸)、ODA(オキサジアニリン)をモノマーとする典型的なポリイミドをマトリックスとして、超微細シリカが極めて均一に分散したポリイミド-シリカハイブリッドの合成方法、及び物性について報告する。



Scheme 1

Synthesis and properties of hybrid composites of Polyimide and silica

Hideki GODA and Takayuki FUJIWARA

(Specialty Chemicals Dpt., R&D center, Arakawa Chemical Industries, Ltd., Osaka, 536-0003)

Tel:06-6939-8549 Fax:06-6934-3228

【ハイブリッドの作製】

① シラン変性ポリアミック酸の合成

PMDA-ODA型ポリアミック酸のNMP溶液を合成し、グリシドキシポリメキシシロキサンを反応させ、ゾルーゲル硬化可能なポリメキシシロキサン部位が導入されたシラン変性ポリアミック酸(硬化残分15%)を合成した(Scheme 1)。

② ポリイミド-シリカハイブリッドの作製

このシラン変性ポリアミック酸溶液をブリキ板にキャストし、120℃で1時間、200℃で10分間、250℃で1時間、300℃で30分間ベークし、溶媒除去とともにゾルーゲル硬化、イミド閉環反応を進行させ、所望のポリイミド-シリカハイブリッドフィルムを得た。

【ポリイミド-シリカハイブリッドの性質】

① 顕微鏡観察

作製したハイブリッド体の相構造を観察するため、シリカ含有量8%のハイブリッド体に対して透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行なった(Fig. 1)。この結果から、このハイブリッド体中では数ナノメートル程度の超微細シリカが均一に分散しており、このハイブリッド体が分子レベルのハイブリッドであることを確認する事ができた。



Fig. 1 イミド-シリカハイブリッドのTEM画像

② 密着性評価

ゴバン目セロハンテープ剥離試験を行なった。結果をTable 1に示す。シリカ含有量0%のポリイミドはすべての基材に対して全く密着性を示さなかったのに対して、シリカ含有量8%のハイブリッド体ではステンレス、アルミ、銅に対する密着性の向上が認められた。

【謝辞】TEM測定でお世話になった立命館大学 堀内先生に深くお礼申し上げます。

- 1) Novak, B.C. Adv. Mater. 1993, 5, No6, 422
- 2) Morikawa, A.; Iyoku, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y. Polymer Journal 1992, 24(1), 107
- 3) Wang, S.; Mark, J. E. Macromolecular reports 1994, A31, 411
- 4) 鈴木和則、室内謙吾 電気学会全国大会 2000, 2, 633
- 5) Goda, H.; Frank, C. W. Polym. Mater. Sci. Eng. (PMSE) 1997, 77, 532
- 6) 合田秀樹 第49回高分子討論会 2000, 49(6), 4256

Table 1. ゴバン目剥離試験

	シリカ含有量 (%)	
	0	8
SUS	×	○
アルミ	×	△
銅	×	△
ブリキ	×	×

○: 100~90/100

△: 89~50/100

×: 49~0/100